

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158343

(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl.

C08L 33/04
C08F220/10

(21)Application number : 09-340680

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 26.11.1997

(72)Inventor : NAKAGOME SEIJI

(54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC POLYMER BLEND COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing the subject composition with excellent mechanical properties and low-temperature characteristics.

SOLUTION: This method for producing the subject composition comprises blending (A) an aqueous latex of a copolymer with a glass transition temperature T_g of about -10 to -65° C, prepared by emulsion polymerization or suspension polymerization between an acrylic ester and/or methacrylic ester and a crosslinkable group-contg. vinyl monomer with (B) another aqueous latex of a copolymer with a glass transition temperature T_g or softening temperature of about ≥0° C, prepared by emulsion polymerization or suspension polymerization between an acrylic ester and/or methacrylic ester and a crosslinkage group- contg. vinyl monomer, followed by coprecipitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3395617

[Date of registration] 07.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158343

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl.⁰

識別記号

F I

C 0 8 L 33/04

C 0 8 L 33/04

C 0 8 F 220/10

C 0 8 F 220/10

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-340680

(22)出願日 平成9年(1997)11月26日

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 中込 誠治

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー

株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 (メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法

(57)【要約】

【課題】 機械的特性と低温特性にすぐれた(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法を提供する。

【解決手段】 (A)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度T_gが約-10~-65℃である共重合体の水性ラテックスと、(B)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度T_gまたは軟化点が約0℃以上である共重合体の水性ラテックスとを混合した後共沈させて(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度 T_g が約 $-10\sim-65^{\circ}\text{C}$ である共重合体の水性ラテックスと、(B)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度 T_g または軟化点が約 0°C 以上である共重合体の水性ラテックスとを混合した後共沈させることを特徴とする(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法。

【請求項2】 (A)成分共重合体がアクリル酸エステルおよび架橋性基含有ビニル単量体の共重合体である請求項1記載の(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法。

【請求項3】 (B)成分共重合体がメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルおよび架橋性基含有ビニル単量体の共重合体である請求項1記載の(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法。

【請求項4】 (B)成分共重合体がメタクリル酸エステルおよび架橋性基含有ビニル単量体の共重合体である請求項1記載の(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法。

【請求項5】 (B)成分共重合体が、多官能性不飽和単量体を更に共重合させた共重合体である請求項1記載の(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法。

【請求項6】 請求項1または5記載の方法によって製造された(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物。

【請求項7】 ムーニー粘度 ML_{1-4} (100°C)が約25以上である請求項6記載の(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法に関する。更に詳しくは、機械的特性および低温特性にすぐれた(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系ポリマーは、耐熱性、耐油性などにすぐれている反面、機械的特性、特に引張強さやタフネス(引張時エネルギー量)の点で劣っており、このために用途に制限がみられる。アクリル系ポリマーの機械的特性を改善するために、加硫剤や配合剤を選択する試みなどもなされているが(特開昭63-218752号公報、特開平4-216852号公報、同5-214196号公報など)、他のゴム材料に匹敵する程の機械的特性の向上は未だ実現されていないのが現状である。

【0003】また、ポリマーブレンド、例えばNBRや水素化NBRとのブレンドによって、アクリル系ポリマーの機械的向上を図ろうとする試みもなされているが、異

種材料間のブレンドでは材料間の濡れ性に問題があり、良好な分散状態を得ることが技術的に困難であるばかりではなく、耐熱性、低温特性の低下やコストアップという新たな問題がみられるようになる。更に、樹脂とのブレンドでは、分散状態の問題ばかりではなく、ゴム材料の重要な特性値である圧縮永久歪特性の低下もみられるようになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、機械的特性と低温特性にすぐれた(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物の製造法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、(A)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度 T_g が約 $-10\sim-65^{\circ}\text{C}$ である共重合体の水性ラテックスと、(B)アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを乳化重合またはけん濁重合して得られた、ガラス転移温度 T_g または軟化点が約 0°C 以上である共重合体の水性ラテックスとを混合した後共沈させて(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物を製造することによって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】(A)成分の水性ラテックスは、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを、乳化重合またはけん濁重合して得られる。

【0007】アクリル酸またはメタクリル酸のエステルとしては、一般に炭素数1~8のアルキルエステルまたは炭素数2~8のアルコキシアルキルエステルが用いられ、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートおよびこれらに対応するメタクリレートなどの少くとも一種が用いられ、好ましくはエチルアクリレート、 n -ブチルアクリレートおよび2-メトキシエチルアクリレートの少くとも一種が用いられる。特に、エチルアクリレートおよび n -ブチルアクリレートの少くとも一種を、約30重量%以上、好ましくは約50~99重量%の割合で共重合反応に用いた場合には、機械的性質に加えて耐熱性も良好となるので、低温特性を併せ考慮しながら、これらを使い分けることが望ましい。

【0008】これらの(メタ)アクリル酸エステルと共重合される架橋性基含有ビニル単量体としては、次のようなものが挙げられ、好ましくは反応性ハロゲン含有ビニル単量体またはエポキシ基含有単量体が用いられる。このような架橋性基を用いての架橋は、次のような架橋剤を用いて架橋される。

【0009】(1)反応性ハロゲン基含有ビニル単量体

2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、 α -クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリル、クロロエチルアクリレート、クロロメチルスチレンなど

【0010】これらの共重合体は、ジエチレントリアミンなどのポリアミン、ポリカーバメートなどの架橋剤によって架橋される

【0011】(2)エポキシ基含有ビニル単量体
ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなど

【0012】これらの共重合体は、ジエチレントリアミン、*m*-フェニレンジアミンなどのポリアミン、アジピン酸などのポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸などの酸無水物、ポリアミド、スルホンアミドなどの架橋剤によって架橋される

【0013】(3)カルボキシル基含有ビニル単量体
アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、けい皮酸、モノエチルマレエート、モノブチルマレエート、モノエチルフマレートなど

【0014】これらの共重合体は、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどのポリエポキシド、1,4-ブタンジオール、1,1,1-トリメチロールプロパンなどの架橋剤によって架橋される

【0015】(4)水酸基含有ビニル単量体
ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルコキシアクリレート、*N*-メチロールアクリルアミドなど

【0016】これらの共重合体は、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはその3量体などのポリイソシアネート、アジピン酸などのポリカルボン酸、メトキシメチルメラミンなどのアルコキシメチルメラミンなどの架橋剤によって架橋される

【0017】(5)アミド基含有ビニル単量体
アクリルアミド、メタクリルアミドなど

【0018】これらの共重合体は、アミノホルムアルデヒド、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはその3量体などのポリイソシアネートなどの架橋剤によって架橋される

【0019】これらの各単量体は、(メタ)アクリル酸エステルの少くとも一種が全単量体中約60~99重量%、好ましくは約70~99重量%の割合で、また架橋性基含有ビニル単量体が約0.1~10重量%、好ましくは約0.2~5重量%の割合で共重合反応に用いられる。この際、得られる共重合体の特性を損わない範囲内、一般には約40重量%以下、好ましくは約0.5~30重量%の範囲内で、他のビニル系単量体またはオレフィン系単量体、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、エチレン、プロピレンなどを更に共重合させることもできる。

【0020】共重合反応は、通常用いられるラジカル重合開始剤の存在下に、乳化重合法またはけん濁重合法に

よって行われ、ラジカル重合開始剤はレドックス系としても用いることができる。反応は、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェートアンモニウム塩などのアニオン系界面活性剤あるいはポリオキシエチレノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノステアレート、ソルビタンモノステアレートなどのノニオン系界面活性剤の存在下に、回分方式あるいは連続的または断続的な添加方式など任意の方法により、約-10~100℃、好ましくは約2~80℃の温度で、約90%以上、好ましくは約95~99.8%の重合転化率で行われる。従って、供給される各単量体比がほぼそのまま共重合体の組成比となる。

【0021】得られた水性ラテックスAは、約25~50重量%の固形分濃度で共重合体を含み、この共重合体自身は、約-10~-65℃、好ましくは約-20~-60℃のガラス転移温度 T_g を有している。

【0022】このような T_g を有する共重合体は、用いられる各共重合体成分間の共重合組成比を調整することによって任意に調整することができる。即ち、個々の単量体の単独重合体の T_g 値とその共重合割合とによって、得られる共重合体 T_g を計算によって容易に予測することができる。実質的には、アクリル酸エステルおよび架橋性基含有ビニル単量体の共重合体が好んで用いられ、規定された T_g の値を損なわない範囲内でメタクリル酸エステルも共重合される。

【0023】(B)成分水性ラテックスは、やはりアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの少くとも一種と架橋性基含有ビニル単量体とを、乳化重合またはけん濁重合して得られる。

【0024】アクリル酸またはメタクリル酸のエステルとしては、前記アルキルエステルおよびアルコキシアルキルエステルに加えて、フェニルアクリレートなどのアリールアクリレート、フェノキシエチルアクリレートなどのアリールオキシアルキルアクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのシクロアルキルアクリレートまたはこれらに対応するメタクリレートなども用いられる。また、架橋性基含有ビニル単量体としては、(A)成分水性ラテックスを製造するための共重合反応の際、用いられたものと同じようなものが用いられる。更に、他のビニル系単量体またはオレフィン系単量体を共重合し得ること、(A)成分水性ラテックスの場合と同様である。

【0025】これらの(メタ)アクリル酸エステルは、全単量体中約60~99重量%、好ましくは約70~99重量%の割合で、架橋性基含有ビニル単量体が約0.1~10重量%、好ましくは約0.2~5重量%の割合で、また他のビニル単量体またはオレフィン系単量体が約40重量%以下、好ましくは約0.5~30重量%の割合でそれぞれ共重合反応に用い

られる。(A)成分水性ラテックスを製造する方法と同様の方法で製造される(B)成分水性ラテックスは、重合転化率約90%以上、好ましくは約95~99.8%で共重合反応されるので、供給される各単量体比がほぼそのまま共重合体の組成比となる。

【0026】この共重合反応の際、そこに多官能性不飽和単量体を全単量体中約0.05~30重量%、好ましくは約0.05~10重量%共存させ、得られる(メタ)アクリル系ポリマーBに三次元架橋構造をとらせることもできる。かかる多官能性不飽和単量体としては、例えばエチレングリコールジアクリレート、アリルアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートまたはこれらに対応するメタクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。

【0027】得られた水性ラテックスBは、約25~50重量%の固形分濃度で共重合体を含み、この共重合体自身は、約0℃以上、好ましくは約5℃以上のガラス転移温度T_gまたは軟化点を有している。

【0028】このような共重合体は、(A)成分共重合体の場合と同様に、用いられる各共重合体成分間の共重合組成比を調整することによって任意に調製することができる。即ち、個々の単量体の単独重合体のT_g値とその共重合割合とによって、得られる共重合体T_gを計算によって容易に予測することができる。実質的には、メタクリル酸エステルまたはそれとアクリル酸エステルとを架橋性基含有ビニル単量体と共重合させたものが好んで用いられる。

【0029】それぞれこのようにして得られた(A)成分と(B)成分の水性エマルジョンは、前者が約30~98%、好ましくは約40~95%、また後者が約70~2%、好ましくは約60~5%となる割合で混合された後、共沈させる。このような混合割合(ブレンド割合)の範囲を外れると、得られる(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物に補強効果が期待できなくなったり、あるいはゴムの特性が損われるようになる。

【0030】共沈剤としては、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウムなどの無機塩類あるいはメタノール、エタノールなどの有機系溶媒が用いられる。それぞれの水性ラテックスの調製に用いられる界面活性剤は、必ずしも同じ種類であることを要しないが、同種類のものを用了方が共沈し易くなる。

【0031】共沈させ、洗浄、乾燥させて得られる(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物は、ムーニー粘度ML₁₊₄(100℃)が約25以上、好ましくは約30~150の値を有する。ムーニー粘度がこれ以下では、組成物の粘性が大きいばかりではなく、機械的特性の改善効果も乏しくなる。

【0032】(メタ)アクリル系ポリマーBは、T_gまたは軟化点が高いため比較的硬く、場合によっては三次元架橋もされており、そのため非粘着性で凝集し難く、2成分が微分散状態から共沈されることなどから、容易に海-島構造を形成することが可能となる。その際の島相は、(B)成分であり、その平均ドメインサイズは約5~2000nm、好ましくは約10~1000nmである。島相のドメインサイズがこれより大きくなると、(A)成分との全接触表面積が小さくなり、十分なる補強効果が得られなくなる。

【0033】得られた(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物中には、架橋性基の種類に応じた架橋剤、カーボンブラック、シリカなどの補強性充填剤、グラファイト、けいそう土、クレー、タルク、炭酸マグネシウムなどの充填剤、老化防止剤、受酸剤、滑剤などが適宜添加された後、混練および加硫される。加硫は、約100~250℃、約0.5~30分間のプレス加硫によって行われ、その後必要に応じて約100~200℃、約0.5~30時間のオープン加硫(二次加硫)が行われる。

【0034】

【作用】および

【発明の効果】ポリマーを構成する単位として、側鎖長の短いもの程、例えばn-ブチルアクリレートよりもエチルアクリレートを用了ものの方が、機械的特性の点ですぐれたポリマーを与えることは周知であるが、側鎖長を短くすると低温特性が低下するようになる。

【0035】本発明に係る(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物は、IPN(相互侵入網目)構造(ブレンドしたそれぞれのポリマーがマトリックスを形成する構造)とは異なり、ブレンドによって海-島構造が形成されている。そして、このような構造は、単にポリマーの水溶性ラテックス同士をブレンドして共沈すればよく、また場合によっては、ブレンド成分の一方が三次元架橋されているため、分散相を形成する成分の分散性は極めて良好である。

【0036】更に、ブレンド処理自体も、樹脂材料の場合の熔融ブレンドなどとは違って、比較的低温で行うことができるため、分散相の凝集も殆んど起らない。また、このポリマーブレンド組成物から得られるゴム材料では、分散相も架橋反応によって架橋されているため、従来のブレンド材料の一般的な欠点であった圧縮永久歪特性の低下もみられない。

【0037】特開平2-300203~4号公報には、架橋マイクロゲルの製造方法が記載されており、ここではビニル基含有マイクロゲルを他の樹脂材料に分散させ、界面グラフト反応させることで補強性を向上させる方法が提案されている。この提案は、架橋マイクロゲルを透明樹脂材料中に分散して使用することを目的としており、そのために樹脂を溶解または溶融して分散させなければならず、そのときの分散安定性などについては何ら考慮されてい

い。また、樹脂-ミクロゲル間の界面での濡れ性は高くなく、補強効果についても十分とはいえない。

【0038】本発明方法においては、乳化重合あるいはけん濁重合した(メタ)アクリル系ポリマーの水性ラテックス同志を単にブレンドするだけでよいので、分散安定性についての問題はなく、また水性ラテックス中の粒子サイズは約5~2000nm、好ましくは約10~1000nmの範囲でよく、使用する乳化剤の量についても特に制約を受けない。

【0039】また、本発明方法では、同種のポリマー同志をブレンドすることで、界面共架橋による化学結合の付与が容易となるばかりではなく、分散性や材料間の界面相互作用(濡れ性)の点でも特に有利である。即ち、特に界面グラフト反応により、マトリックスポリマーとの化学的な結合を付与しなくとも、(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー同志であれば、ポリマー側鎖のエステル基同志の相互作用による補強効果を期待することができる。

【0040】更に、本発明方法の特徴として、ブレンドされる(メタ)アクリル系ポリマーとしては、特定のガラス転移温度(または軟化点)を有する材料が選択されることが挙げられる。本発明では、マトリックス相(海相)となる第1の(メタ)アクリル系ポリマーAとしてガラス転移温度T_gが約-10~-65℃、好ましくは約-20~-60℃の範囲内のものが選ばれる。このようなマトリックス相は、ゴム材料として十分な低温特性を発揮させるために必要である。

【0041】一方、第2の(メタ)アクリル系ポリマーBと
実施例1

(1) n-ブチルアクリレート	928g
2-メトキシエチルアクリレート	640g
クロロ酢酸ビニル	32g
ラウリル硫酸ナトリウム	50g
ラウリルメルカプタン	0.16g
水	3L

以上の各成分を仕込んだ反応系内を、攪拌しながら十分に窒素ガス置換を行った後、温度を50℃に上げ、亜硫酸水素ナトリウムおよび過硫酸アンモニウムをそれぞれ0.3g宛投入して、重合反応を開始させた。約2時間重合反応を継続し、重合転化率96%で、水性ラテックスA₁を得た。このラテックス中の平均粒径を光散乱式粒度分布計

(2) エチルアクリレート	253g
メチルメタクリレート	267g
クロロ酢酸ビニル	11g
ジエチレングリコールジメタクリレート	3g
ラウリル硫酸ナトリウム	20g
ラウリルメルカプタン	0.06g
水	1L

以上の各成分を仕込んだ反応系内を、攪拌しながら十分に窒素ガス置換を行った後、温度を60℃に上げ、亜硫酸

しては、T_gまたは軟化点が約0℃以上、好ましくは約5℃以上のものが選ばれる。これは、ポリマーブレンド組成物が十分なる機械的特性を発現するためには、第2のポリマーBのT_gまたは軟化点が第1のポリマーAのT_gよりも高くなければならないからである。即ち、第2のポリマーBの高い弾性率やマトリックス相との相互作用によって、ブレンド組成物の高い機械的特性が発揮されるのである。

【0042】従って、第2のポリマーBは、島相として第1のポリマーマトリックス中に分散している必要があり、しかもこの第2のポリマーBが低温特性に悪影響を及ぼさないのは、それが島相となりかつ硬い材料となっているためと考えられる。

【0043】即ち、このような温度特性を有する2種類の(メタ)アクリル系ポリマーを、水性ラテックスの状態でブレンドし、海-島構造を形成させることにより、十分に高い機械的特性および低温特性との併立を可能としているのである。

【0044】本発明に係る(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物は、機械的特性および低温特性にすぐれているので、このような性質が要求されるオイルシール、Oリング、パッキン、ガスシール材などの各種シール材ばかりではなく、ホースなどの加硫成形材料として有効に用いられる。

【0045】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0046】

によって測定すると、約50nmであった。また、水性ラテックスを凝析して得られた共重合体のガラス転移温度T_gを、パーキンエルマー社製DSCを用いて、10℃/分の昇温速度条件下で測定すると、-45℃であった。

【0047】

水素ナトリウムおよび過硫酸アンモニウムをそれぞれ0.1g宛投入して、重合反応を開始させた。約2時間重合反

応を継続し、重合転化率98%で、水性ラテックスB₁を得た。このラテックス中の平均粒径を光散乱式粒度分布計によって測定すると、約50nmであった。また、水性ラテックスを凝析して得られた共重合体のガラス転移温度T_gを、パーキンエルマー社製DSCを用いて、10℃/分の昇温速度条件下で測定すると、50℃であった。

【0048】(3)水性ラテックスA₁とB₁とを、重量比約75/25で混合し、十分に攪拌した後、その混合液5.5Lをメタノール10L中に徐々に投入し、共沈させた。上澄層を除いた後、メタノール/水(容積比1:2)混合液5Lを加え、共沈物の洗浄を行う操作を3回行ない、乾燥させて組成

(4) (メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物I	100重量部
HAFカーボンブラック	40 "
ステアリン酸	1 "
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラックCD)	2 "
イオウ	0.2 "
ステアリン酸ナトリウム	2 "
ステアリン酸カリウム	0.25 "

以上の各配合成分をオープンロールで混練し、得られた混練物について180℃、8時間のプレス加硫および175℃、4時間のオープン加硫(二次加硫)を行ない、厚さ2mmのゴムシートを加硫成形した。このゴムシートについて、常態物性、圧縮永久歪(共にJIS K-6301準拠)およびTR₁₀値(TR試験機による)の測定を行った。

【0051】実施例2

(1)実施例1(2)の水性ラテックスB₁の製造において、ジエチレングリコールジメタクリレートを使用せず、重合転化率98%で水性ラテックスB₂を得た。平均粒径は約50nm、T_gは50℃であった。

【0052】(2)水性ラテックスA₁とB₂とを、重量比約80/20で混合し、以下実施例1(3)と同様に処理して、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物IIを得た。原子間力顕微鏡による面分析では、硬度の高いB₂成分が約50~100nmの平均ドメインサイズでA₁成分マトリックス中に均一に分散していた。また、この組成物のポリマームーニー粘度ML₁₊₄(100℃)は36であった。

【0053】(3)この(メタ)アクリル系アクリルポリマーブレンド組成物IIを用いての混練(ただし、HAFカーボンブラック量を45重量部に変更)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0054】実施例3

(1)実施例1(2)の水性ラテックスB₁の製造において、エチルアクリレートの代りに同量のフェニルメタクリレートを、またジエチレングリコールジメタクリレートの代りに同量のジビニルベンゼンを用い、重合転化率92%で水性ラテックスB₃を得た。なお、反応開始後約1時間で反応温度は90℃に昇温した。平均粒径は約120nm、T_gは110℃であった。

【0055】(2)水性ラテックスA₁とB₃とを、重量比約80/20で混合した後、その混合液5.5Lを5重量%塩化カルシ

物を得た。

【0049】得られた(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物Iを、190℃で真空プレスを用い、厚さ2mmのシート状に成形し、その表面をウルトラミクロトームで平滑処理した後、原子間力顕微鏡(東洋テクニカ製、タッピング法、位相差検出)を用いて面分析を実施したところ、硬度の高いB₁成分が約50~100nmの平均ドメインサイズでA₁成分マトリックス中に、均一に分散していることが分った。また、この組成物のポリマームーニー粘度(ML₁₊₄、100℃)は39であった。

【0050】

ウム水溶液10L中に徐々に投入し、以下実施例1(3)と同様に処理して、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物IIIを得た。原子間力顕微鏡による面分析では、硬度の高いB₃成分が約150~200nmの平均ドメインサイズでA₁成分マトリックス中に均一に分散していた。また、この組成物のポリマームーニー粘度ML₁₊₄(100℃)は68であった。

【0056】(3)この(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物IIIを用いての混練(ただし、HAFカーボンブラック量を35重量部に変更)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0057】実施例4

(1)実施例1(1)の水性ラテックスA₁の製造において、2-メトキシエチルアクリレートの代りに同量のエチルアクリレートを、またクロロ酢酸ビニルの代りに同量のグリシジルメタクリレートを、重合転化率90%で水性ラテックスA₂を得た。平均粒径は約70nmで、T_gは-34℃であった。

【0058】

(2) エチルアクリレート	80g
メチルメタクリレート	440g
グリシジルメタクリレート	10g
ラウリル硫酸ナトリウム	20g
ラウリルメルカプタン	0.06g
水	1L

以上の各成分を用い、実施例3(1)と同様の共重合反応を行ない、重合転化率98%で水性ラテックスB₄を得た。平均粒径は約100nm、T_gは74℃であった。

【0059】(3)水性ラテックスA₂とB₄とを、重量比約60/40で混合した後、以下実施例1(3)と同様に処理して、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物IVを得た。原子間力顕微鏡による面分析では、硬度の高いB₄成分が約

100～150nmの平均ドメインサイズでA₂成分マトリックス中に均一に分散していた。また、この組成物のポリマームーニー粘度ML₁₊₄ (100℃)は55であった。

【0060】(4)この(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物IVを用いての混練(ただし、イオウおよび2種のステアリン酸金属塩の代りに、ジメチルジチオカルバミン酸の亜鉛塩2重量部および第2鉄塩0.5重量部が用いられた)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0061】比較例1

実施例1の水性ラテックスA₁から得られたアクリル系ポリマーを用いて、混練(ただし、HAFカーボンブラック量を60重量部に変更)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0062】比較例2

(1)実施例(2)の水性ラテックスB₁の製造において、エチルアクリレート量を430gに、またメチルメタクリレート量を90gにそれぞれ変更し、水性ラテックスB₅を得た。T_gは-5℃であった。

【0063】(2)水性ラテックスA₁とB₅とを、重量比約75/25で混合し、以下実施例1(3)と同様に処理して、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物Vを得た。原子間力顕微鏡による面分析では、B₅成分がA₁成分マトリックス

中に均一に分散していた。また、この組成物のポリマームーニー粘度ML₁₊₄ (100℃)は28であった。

【0064】(3)この(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物Vを用いての混練(ただし、HAFカーボンブラック量を55重量部に変更)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0065】比較例3

(1)実施例2で用いられた水性ラテックスから得られたA₁成分とB₂成分を、重量比約80/20でメチルエチルケトン中で溶解、混合し、その後溶媒を留去して、(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物VIを得た。原子間力顕微鏡による面分析では、A₁成分とB₂成分とが入り乱れた構造を示しており、2μm以上のサイズの凝集塊も存在していた。また、この組成物のポリマームーニー粘度ML₁₊₄ (100℃)は37であった。

【0066】(2)この(メタ)アクリル系ポリマーブレンド組成物VIを用いての混練(ただし、HAFカーボンブラック量を45重量部に変更)、加硫および測定が、実施例1(4)と同様に行われた。

【0067】以上の各実施例および比較例で得られた結果は、次の表に示される。

【0068】

測定項目	表 実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
[常態物性]							
引張強さ (MPa)	14.6	15.1	15.4	15.3	14.0	14.4	14.5
伸び (%)	270	290	280	240	230	250	240
引張強さ (KN/m)	36	32	34	38	18	24	26
[圧縮永久歪]							
150℃、70時間 (%)	25	24	26	20	30	27	28
[TR ₁₀ ;℃]	-33	-33	-34	-25	-35	-16	-12